

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-193939

(43)Date of publication of application : 03.08.1993

(51)Int.Cl. C01G 15/00
C04B 35/00

(21)Application number : 04-250469

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 27.08.1992

(72)Inventor : YAMAMOTO KAZUAKI
OGAWA NOBUHIRO
KUMA KIMITAKA
MORI TAKASHI
YOSHIMURA RYOJI

(30)Priority

Priority number : 03244301 Priority date : 30.08.1991 Priority country : JP

(54) INDIUM OXIDE POWDER AND PRODUCTION OF ITO SINTERED BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain indium oxide powder from which the high-density ITO sintered body is obtainable by atm. sintering by forming this powder into a fine and highly dispersed state specified in BET surface area, ratio between a BET diameter and a crystallite diameter and a primary particle size.

CONSTITUTION: The acicular indium hydroxide obtd. by adjusting the pH of a liquid mixture composed of an aq. In salt soln. and an aq. alkaline soln. to ≥ 7 , then subjecting the mixture to maturing, filtering and drying treatments is calcined. The indium oxide powder product having 15 to 30m²/g BET surface area (A), ≤ 2 ratio (R) between the BET diameter and the crystallite diameter and $\leq 0.1\mu\text{m}$ average particle size (D) of the primary particle determined from a grain size distribution is obtd. The particles aggregate at area A < 15m²/g and the primary particles are porous or too fine at area A > 30m²/g. Either case, the high-density ITO sintered body is not yielded. The cohesion of the primary particles is strong, sintering activity degrades and the high-density sintered body is hardly yielded at ratio R > 2. The primary particles aggregate and the high-density sintered body is hardly yielded at 0.1 μm diameter D.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3289335

[Date of registration] 22.03.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-193939

(43)公開日 平成5年(1993)8月3日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 15/00	B	7305-4G		
C 0 4 B 35/00	R	8924-4G		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-250469
(22)出願日 平成4年(1992)8月27日
(31)優先権主張番号 特願平3-244301
(32)優先日 平3(1991)8月30日
(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000003300
東ソー株式会社
山口県新南陽市開成町4560番地
(72)発明者 山本 和明
山口県徳山市大字下上2140番地の8
(72)発明者 小川 展弘
山口県徳山市城ヶ丘二丁目10番10号
(72)発明者 隈 公貴
山口県新南陽市宮の前二丁目6番10号
(72)発明者 毛利 隆
山口県新南陽市土井二丁目15番4-404号
(72)発明者 吉村 了治
山形県山形市城南町三丁目2番25-412号

(54)【発明の名称】 酸化インジウム粉末及びITO焼結体の製造方法

(57)【要約】

【構成】 BET表面積が、 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、BET径と結晶子径の比が2以下、粒度分布測定より求めた一次粒子の平均粒子径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である酸化インジウム粉末、及びこの粉末と酸化スズとを混合、焼結してなるITO焼結体の製造方法。

【効果】 得られる酸化インジウム粉末は微細で高分散な粉末であり、この粉末を用いることにより、常圧焼結で高密度なITO焼結体を製造することができる。この焼結体はスパッタリングターゲット材として優れた特性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 BET表面積が、 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、BET径と結晶子径の比が2以下、粒度分布測定より求めた一次粒子の平均粒子径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である酸化インジウム粉末。

【請求項2】 インジウム塩水溶液とアルカリ水溶液を混合し、該混合溶液のpHを7以上にした後、熟成、濾過、乾燥処理して得られる針状水酸化インジウムを仮焼することを特徴とする酸化インジウム粉末の製造方法。

【請求項3】 請求項1に記載の酸化インジウム粉末に、酸化スズ粉末を混合し、成形し、焼結することを特徴とする焼結密度 6.0 g/cm^3 以上のITO焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、酸化インジウム粉末及びそれを用いたITO焼結体に関するものである。ITO焼結体は、ITOターゲットとして主に用いられており、透明導電膜形成材料として、広く知られている材料である。

【0002】

【従来の技術】近年、太陽電池や液晶ディスプレイ透明電極やタッチパネルなどに用いる透明導電膜として、ITO薄膜の需要が増大している。このようなITO薄膜を形成する方法には、ITO微粒子を基材に塗布する方法、IT合金ターゲットあるいはITO焼結体ターゲットのスパッタリング、もしくは真空蒸着法により基材面にITO膜を形成させる方法などが知られているが、現在では特にITO焼結体のスパッタリング法が高性能な膜が得られることから一般的となっている。

【0003】工業的にスパッタリング成膜を行う場合、スパッタ操作性が優れていることが好ましく、スパッタレート増大、ターゲット表面に生成する黒色のノジュール発生の防止、熱衝撃等による割れの防止等の改善が望まれている。

【0004】又、近年、ITO透明導電膜の高性能化が望まれているなか、特に低温基板上に低抵抗なITO透明導電膜の形成技術の開発が熱望されている。例えば、液晶のカラー化、表示素子の微細化、アクティブマトリックス方式の採用、TFT、MIMの導入に伴い、より低温の基板上に低抵抗な透明導電膜を形成する必要性が増大している。

【0005】これまでに、ITOターゲットを高密度化すれば、上記のようなスパッタの操作性、低温成膜特性が向上することが知られている。

【0006】通常、ITO焼結体は、酸化インジウム粉末と酸化スズ粉末の混合粉末（ITO粉末）を加圧成型後焼結して製造されている。酸化インジウムのみでは、 1000°C 付近から焼結し、比較的易焼結性であるが、ITO粉末では難焼結性の酸化スズが焼結阻害剤となり

焼結しにくくなり、一般的な常圧焼結法では高密度な焼結体を得ることは、非常に困難である。

【0007】これまで、酸化インジウム粉末を仮焼し、平均粒径 $3\sim6\text{ }\mu\text{m}$ の酸化インジウムとし、これと酸化スズとを混合して用いる方法（例えば、特開昭62-21751号公報等）、共沈ITO粉末を焼結体原料に用いる方法（例えば、特開昭62-12009公報等）等が提案されているが、理論密度（ 7.15 g/cm^3 ）の70%（ 5 g/cm^3 ）程度で、十分に高密度とはいえない。

【0008】一方、常圧焼結法以外の特殊な焼結法が幾つか提案されているが、必ずしも満足のいくものではない。例えば、ホットプレス法（例えば、特開昭56-54702公報等）は、ターゲット表層部分が還元されるため期待されたスパッタ特性を示さず、さらに、製造コストが高く、経済性に乏しい。又、酸素加圧焼結法により、高温で高密度ITOターゲットを製造する方法が提案されているが（例えば、特開平3-207858公報等）、装置コストが高く、又、 1600°C 以上の高温焼結のため、焼結体が異常粒成長を起こしやすく、ターゲットの熱衝撃性等に問題を生じる可能性がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、微細で高分散状態の酸化インジウム粉末を提案するものであり、この粉末を用いることにより常圧焼結で得られる 6.0 g/cm^3 以上の高密度ITO焼結体の製造法を提案するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、常圧焼結でITO焼結体を製造する際の酸化インジウム粉末に関し、鋭意検討した結果、ITO焼結体の密度は、酸化インジウムの物性に依存することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】即ち、本発明は、BET表面積が、 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、BET径と結晶子径の比が2以下、粒度分布測定より求めた、一次粒子の平均粒子径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である酸化インジウム粉末、及び、該酸化インジウム粉末に、酸化スズ粉末を混合し、成形し、焼結することを特徴とする焼結密度 6.0 g/cm^3 以上のITO焼結体の製造方法に関するものである。

【0012】以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】常圧焼結で高密度ITO焼結体を得るためには、原料の酸化インジウム粉末は、微細で高分散な粒子特性が必要である。

【0014】本発明の酸化インジウム粉末は、BET表面積が、 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが必要である。BET表面積が、 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合は、粒子が凝集しており、高密度のITO焼結体を与えることはできない。又、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ を越える粒子

は、一次粒子が多孔質であるか、又は、粒子が微細すぎて、高密度な焼結体を与えることが困難となる。

【0015】本発明の酸化インジウム粉末は、BET径と結晶子径の比（BET径／結晶子径）が2以下であることが必要である。特に、1.5以下が好ましい。BET径と結晶子径の比の下限は、約1であり、この時一次粒子は、単結晶に近い状態と考えることができる。結晶子径は、200～600オングストロームの範囲が好ましく、BET径は、300～1000オングストロームの範囲が好ましい。BET径と結晶子径の比が2を越え

ると、一次粒子の凝集状態が強く、焼結活性が低下し、高密度の焼結体を与えることが困難となる。

【0016】なお、結晶子径の大きさは、酸化インジウムのXRD測定による（222）の回折ピークの半値幅から求めることができる。又、BET径は、粉末のBET値を測定し、粒子を球に近似して求めた値である。

【0017】本発明の酸化インジウム粉末は、粒度分布測定より求められる一次粒子の平均粒子径が、0.1μm以下であることが必要である。一次粒子の平均粒子径が0.1μmを越え

ると、一次粒子が凝集しており、高密度の焼結体を与えることが困難となる。

【0018】粒度分布測定による一次粒子の平均粒子径は、以下のように求められる。即ち、粒子を水溶液中で十分に分散処理を行い（例えば、少量の分散剤を添加し、超音波で1時間以上分散）、0.12μm以下の粒度分布測定により平均粒子径を求める。なお、同一の分散処理を施した粒度分布測定により、二次粒子の平均粒径も求めることができるが、平均粒径は0.5μm以下の微細な粒子である。

【0019】次に、本発明の酸化インジウム粉末を与える好ましい実施態様を説明する。酸化インジウム粉末は、インジウム塩水溶液とアルカリ溶液を混合して、該溶液のpHを7以上にした後、熟成、濾過、乾燥処理して得られる針状水酸化インジウムを仮焼することにより、得ることができる。

【0020】インジウム塩水溶液には、例えば硝酸インジウム溶液や硫酸インジウム溶液を用いることができる。アルカリ溶液には、アンモニア水や、水酸化ナトリウム等の水溶液を用いることができる。例えば、0.01～2mol/Lの硝酸インジウム溶液にアンモニア水

を添加し、pH7以上で水酸化インジウム粒子を沈殿させることができる。

【0021】反応温度は特に限定はないが、一般に室温から90℃の範囲で実施できる。均一な反応を行うために、攪拌することが一般的である。

【0022】得られた水酸化インジウムスラリーの均一性、分散性を向上させるために、熟成操作を加えることが必要である。熟成とは、当該スラリーをその反応系において、保持することを言う。熟成時の条件は特に限定されないが、攪拌状態で、70℃以上の温度で数時間以

上保持することが好ましい。熟成により、反応不十分な状態の水酸化インジウム微粒子が消滅し、分散性の良い針状微粒子を得られ、微細で高分散な酸化インジウム粉末を与える前駆体となる。

【0023】熟成した水酸化インジウムスラリーは、固液分離した後、乾燥する。乾燥温度は、90～260℃の範囲で実施することができる。乾燥ケーキは、仮焼前に軽く解砕される。

【0024】解砕した水酸化インジウム粉末は、仮焼し、酸化インジウム粉末とする。仮焼温度は、600～1050℃、特に650～950℃が好ましい。乾燥温度が低すぎると、一次粒子が多孔状態で、例えばBET表面積が30m²以上となったり、又、仮焼温度が高すぎると、BET表面積が15m²未満となったりして、本発明の酸化インジウム粉末を与えることができない場合がある。

【0025】本発明は、密度6.0g/cm³以上、さらに好ましくは6.4g/cm³（相対密度90%以上）のITO焼結体の製造方法を与えるものである。即ち、本発明で開示した、微細で高分散な酸化インジウム粉末に、酸化スズ粉末を混合し、成型し、焼結することにより、密度6.0g/cm³以上、さらに好ましくは6.4g/cm³のITO焼結体を得ることができる。

【0026】混合する酸化スズ粉末としては、例えばBET比表面積が3～20m²/gが用いられる。酸化スズの混合量は、3～15wt%が好ましい。

【0027】次にITO粉末を成型する。成型方法としては、目的とした形状に合った成型方法を選べばよく、金型成型法、鋳込み成型法等例示されるが特に限定されない。

【0028】焼結体の高密度化のために、成型体は冷間静水圧プレス（CIP）にて加圧処理することが好ましい。必要に応じて、CIP処理を2～5回程度繰り返しても良い。

【0029】成型体の焼結温度は1250℃以上1600℃以下で特に好ましくは1350℃以上1550℃以下の範囲である。焼結温度が1250℃未満の場合、密度が6.0g/cm³未満である焼結体を得られたり、また、焼結温度が1600℃を越える場合、スズ成分の蒸発や、焼結粒径の異常な成長が起こり、安定した製造が困難となる場合がある。焼結時間は、数時間から数十時間が好ましく、焼結雰囲気としては、特に限定されず大気中で十分であるが、酸素中、真空中、不活性ガス中等のいずれの条件でも良い。

【0030】本発明より得られるITO焼結体は以下の様な特性を具備する。焼結体の焼結粒径は、1μm以上20μm以下であり、焼結体の比抵抗は、7.0×10⁻⁴Ωcm以下である。抗折力は、10kg/mm²以上を達成することができる。このような焼結体は、スパッタリングターゲット材として用いた場合、成膜速度が

速く、スパッタ成膜中、安定な放電が可能であり、ターゲット表面に生成する黒色のノジュール発生が抑制され、さらには、低温成膜特性に優れている。

【0031】

【発明の効果】本発明の酸化インジウム粉末は、微細で高分散な粉末であり、該酸化インジウム粉末を用いることにより、常圧焼結で、高密度ITO焼結体を製造することができる。

【0032】このITO焼結体をスパッタリングターゲット材として使用すれば、優れたスパッタリング特性を有するものとなり、その工業的価値は極めて高いものである。

【0033】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0034】実施例1

インジウムイオン濃度0.5mol/Lの硝酸インジウム溶液を調製し、温度85℃で、攪拌しながら14vol. %のアンモニア水を約30分間添加し、水酸化イン*

表1

スパッタ方式	DCマグネトロンスパッタリング
基板温度	120℃～300℃
ターゲット基板間距離	40mm
ガス圧	3×10^{-3} Torr
スパッタガス	アルゴン
投入電力	33W
膜厚	2000オングストローム
基板	コーニング#7059ガラス

【0038】得られた膜の比抵抗は、基板温度が300℃、200℃、120℃でそれぞれ $1.8 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 、 $2.2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 、 $2.4 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ であった。

【0039】実施例2

BET表面積が $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 、BET径560オングストローム、結晶子径380オングストローム、結晶子径とBET径の比が約1.5、一次粒子が $0.09 \mu\text{m}$ の酸化インジウム粉末を用いて、実施例1と同様に、酸化スズ粉末を混合し、スリップキャスト成型法を用いて成型した後、1400℃で焼結した。得られたITO焼結体の焼結密度は 6.4 g/cm^3 (90%)であった。

【0040】実施例3

* ジウムスラリーを析出させ、pH8に調製した。その後、同一の温度、攪拌条件で、10時間、該スラリーを熟成した。熟成した水酸化インジウムを濾過、洗浄後、110℃で乾燥した。この水酸化インジウムを700℃で4時間仮焼し、酸化インジウム粉末を得た。得られた酸化インジウム粉末は、BET表面積 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 、BET径330オングストローム、結晶子径270オングストロームで、BET径と結晶子径の比が約1.2であり、一次粒子は $0.08 \mu\text{m}$ であった。

【0035】この酸化インジウム粉末と酸化スズ粉末を混合し(酸化スズ:10wt%)、金型プレスで加圧成型し、さらにCIP(2 t/cm^2)処理した後、常圧大気中で1400℃で焼結させた。焼結体は80φの径であり、焼結密度は 6.8 g/cm^3 (95%)であった。

【0036】この焼結体をターゲット材として用いて、表1の条件でスパッタリングテストを実施した。

【0037】

BET表面積 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、BET径420オングストローム、結晶子径300オングストローム、結晶子径とBET径の比が1.4、一次粒子の粒度分布が、 $0.07 \mu\text{m}$ である酸化インジウム粉末と、酸化スズ粉末を混合した(酸化スズ:5wt%)。調製したITO粉末を金型プレスで加圧成型し、さらにCIP(5 t/cm^2)処理した後、常圧大気中で1500℃で焼結させた。焼結体は80φの径であり、焼結密度は 7.0 g/cm^3 (98%)であった。

【0041】比較例1

実施例1と同様に水酸化インジウムスラリーを調製し、熟成することなく、実施例1と同様な操作で酸化インジウム粉末を調製した。得られた酸化インジウム粉末は、

BET表面積 $13\text{ m}^2/\text{g}$ 、BET径 640 オングストローム、結晶子径 360 オングストローム、BET径と結晶子径の比は 1.8 、一次粒子は $1.0\text{ }\mu\text{m}$ であった。得られた酸化インジウム粉末を実施例1と同様の操作で焼結したところ、焼結密度は、 5.8 g/cm^3 (81%)であった。

【0042】この焼結体をターゲット材料として、実施例1と同一の条件でスパッタリングした。

【0043】得られた膜の比抵抗は、基板温度が 300°C 、 200°C 、 120°C でそれぞれ $2.0 \times 10^{-4}\text{ }\Omega\text{ cm}$ 、 $2.7 \times 10^{-4}\text{ }\Omega\text{ cm}$ 、 $3.8 \times 10^{-4}\text{ }\Omega\text{ cm}$ であった。

【0044】比較例2

BET表面積 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 、BET径 210 オングストローム、結晶子径 200 オングストローム、結晶子径とBET径の比が約 1 、一次粒子が、 $0.09\text{ }\mu\text{m}$ である

酸化インジウム粉末と、酸化スズ粉末を混合した（酸化スズ： $10\text{ wt}\%$ ）。調製したITO粉末を金型プレスで加圧成型し、さらにCIP (5 t/cm^2) 処理した後、常圧大気中で 1500°C で焼結させた。焼結体は 80ϕ の径であり、焼結密度は 5.7 g/cm^3 (80%)であった。

【0045】比較例3

BET表面積 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 、BET径 840 オングストローム、結晶子径 500 オングストローム、結晶子径とBET径の比が 1.7 、一次粒子が、 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ である酸化インジウム粉末と、酸化スズ粉末を混合した（酸化スズ： $10\text{ wt}\%$ ）。調製したITO粉末を金型プレスで加圧成型し、さらにCIP (5 t/cm^2) 処理した後、常圧大気中で 1500°C で焼結させた。焼結体は 80ϕ の径であり、焼結密度は 5.8 g/cm^3 (81%)であった。